

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 724 005 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
31.07.1996 Patentblatt 1996/31

(51) Int. Cl.⁶: **C09K 19/38**, C09K 19/40,
C09K 19/00, C09D 5/36,
C09B 67/20

(21) Anmeldenummer: **95120314.0**

(22) Anmeldetag: **21.12.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES FR GB IT SE

(30) Priorität: **26.01.1995 DE 19502413**

(71) Anmelder: **DAIMLER-BENZ
AKTIENGESELLSCHAFT
D-70567 Stuttgart (DE)**

(72) Erfinder:
• **Dannenhauer, Fritz, Dr.
D-79686 Hasel (DE)**
• **Holdik, Karl, Dr.
D-89081 Ulm (DE)**
• **Mezger, Fritz, Dr.
D-89079 Ulm (DE)**

(54) **Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, dessen Herstellung sowie Verwendung in einem Lack, insbesondere für Kraftfahrzeuge**

(57) Die Erfindung betrifft ein Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, das durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase erhalten worden ist. Um ein solches Pigment farbhaltig gegenüber erhöhten Temperaturen zu machen, wird vorgeschlagen, daß das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltenden, farbneutralen Verbindung durchgeführt worden ist.

EP 0 724 005 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, erhalten durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Herstellen eines Pigmentes mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, bei dem orientierte Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase dreidimensional vernetzt werden.

Die Erfindung betrifft ferner einen Lack, der ein derartiges Pigment enthält sowie ein Kraftfahrzeug, lackiert mit einem derartigen Lack.

Ein derartiges Pigment sowie dessen Herstellung und Verwendung als Lack, insbesondere als Lack für Kraftfahrzeuge, ist aus der DE 42 40 743 A1 bekannt.

Flüssigkristalline Substanzen zur Herstellung derartiger Pigmente besitzen eine verdrehte Struktur mit einer Ganghöhe, die einer Wellenlänge des Lichtes im Bereich von UV bis IR entspricht. Diese Struktur findet sich beispielsweise bei cholesterischen Flüssigkristallen. Cholesterische Flüssigkristalle, oder allgemein flüssigkristalline Substanzen mit chiraler Phase, die eine verdrehte Struktur mit einer gewünschten Ganghöhe besitzen, können aus nematischen, smektischen oder diskotischen Strukturen erhalten werden, indem man ihnen eine chirale Substanz zusetzt. Art und Anteil der chiralen Substanz bestimmen die Ganghöhe der verdrehten Struktur und damit die Wellenlänge des reflektierten Lichtes. Die Verdrehung der Struktur kann sowohl links- als auch rechtshändig sein. Die Ausgangssubstanzen besitzen zudem polymerisierbare, polykondensierbare oder einer Polyaddition zugängliche Gruppen.

Diese Substanzen werden orientiert, beispielsweise während des Auftragens mit einer Rakel auf eine Folie. Anschließend werden die Substanzen vernetzt, beispielsweise durch Bestrahlen mit UV-Licht. Dabei entsteht das Pigment, das nach Ablösen von der Folie in die gewünschte Korngröße gebracht werden kann.

Ein großer Anwendungsbereich derartiger Pigmente ist die Einarbeitung in Lacke oder Lacksysteme, insbesondere Lacke zum Lackieren von Kraftfahrzeugen. Ein so lackiertes Kraftfahrzeug zeigt abhängig vom Betrachtungswinkel an ein und derselben Stelle eine unterschiedliche Farbigkeit, beispielsweise eine blaue, eine grüne oder eine mit Rottönen erscheinende Farbe.

Bei dem praktischen Einsatz solcher Pigmente bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen wurde nunmehr festgestellt, daß sich die Farbe in Abhängigkeit von der Einbrenntemperatur des Lackes stark verändert.

Es ist zwar erwünscht, mit solchen Farbpigmenten bei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln unterschiedliche Farberscheinungen zu erhalten, es ist aber nicht erwünscht, daß bei einem bestimmten Betrachtungswinkel, abhängig von der Einbrenntemperatur oder von Temperaturbehandlungen der Pigmente, unterschiedliche Farbtöne resultieren.

Dies ist nicht nur in dem Anwendungsbereich der Pigmente für Lacke, insbesondere für Kraftfahrzeuglacke, unerwünscht, sondern bei jeglichen Anwendungen der Pigmente, bei denen diese Wärmebehandlungen unterworfen sind. So ist ein weiterer Anwendungsbereich derartiger Pigmente die Kosmetikindustrie, bei der, beispielsweise aus Gründen der Sterilisierung, Cremes, Pasten o. dgl. erwärmt werden. Auch in diesen Anwendungsbereichen soll kein Farbschift in Abhängigkeit der Temperatur auftreten.

Bei dem zuvor erwähnten Einsatz der Pigmente in Lacksystemen zum Lackieren von Kraftfahrzeugen werden die Lacke bei der Erstlackierung der Karosserie bei etwa 130 °C eingebrannt. Bei späteren Reparaturlackierungen können derart hohe Temperaturen nicht mehr eingesetzt werden, da ansonsten andere Bauelemente des Kraftfahrzeuges beeinträchtigt werden. Reparaturlackierungen werden daher bei etwa 80 °C durchgeführt. Es wurde im praktischen Einsatz festgestellt, daß diese unterschiedlichen Einbrenntemperaturen bei ein und demselben ausgehenden Pigment starke Farbverschiebungen, insbesondere Blauverschiebungen, hervorrufen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hier Abhilfe zu schaffen und Pigmente der eingangs genannten Art derart weiterzuentwickeln, daß deren Farbigkeit bei einem bestimmten Betrachtungswinkel durch Einwirkung erhöhter Temperaturen weitgehend unverändert bleibt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe bei einem Pigment dadurch gelöst, daß das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltenden, farbneutralen Verbindung durchgeführt worden ist.

Bei einem Verfahren wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß den Substanzen vor dem Vernetzen zumindest eine weitere, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltende, farbneutrale Verbindung zugemischt wird.

Durch Zumischen von vernetzbaren Verbindungen, die zumindest zwei Doppelbindungen enthalten, kann die Vernetzungsdichte der Pigmente erhöht werden. Zugleich wird eine gewisse Verdünnung der reaktiven Komponenten, die die Farbpigmente bilden, erzielt, wobei diese "Reaktivverdünner" beim Vernetzen in die resultierende dreidimensionale Matrix integriert werden.

Es konnte überraschenderweise festgestellt werden, daß durch die Verdünnung einerseits und die Erhöhung der Vernetzungsdichte andererseits die Farbe der resultierenden Pigmente als solche nicht verändert wird und zugleich eine sehr hohe Farbbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen erzielt wird, somit der Farbschift verringert werden kann.

Unter "farbneutralen" Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche zu verstehen, die einerseits selbst keinen unerwünschten Einfluß auf das Farbergebnis der reaktiven Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit

chiraler Phase ausüben und andererseits durch ihre Funktionalität die Möglichkeit von zusätzlichen Vernetzungspunkten schaffen.

Somit wird die Aufgabe vollkommen gelöst.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weisen die farbneutralen Verbindungen mehr als drei vernetzbare Doppelbindungen auf. Diese erhöhte Funktionalität eröffnet die Möglichkeit stark erhöhter Vernetzungsdichten bei den erfindungsgemäßen Pigmenten und trägt besonders zur Farbhaltigkeit gegenüber erhöhten Temperaturen bei.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weisen die farbneutralen Verbindungen Doppelbindungen vom Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl-, Allyltyp auf.

Diese Maßnahmen haben nun den erheblichen praktischen Vorteil, daß diese Doppelbindungstypen ähnlich denjenigen funktionellen Gruppen sind, die bei den Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase für die dreidimensionale Vernetzung sorgen, so daß die nunmehr zusätzlich zugemischten Verbindungen mittels gleicher Starter oder Initiatoren vernetzt werden können, wie die eigentlichen, die Pigmente bildenden Substanzen. Werden beispielsweise solche Substanzen flüssigkristalliner Struktur ausgewählt, die mit UV-Licht vernetzbar sind, so können entsprechende, durch UV-Licht vernetzbare farbneutrale Verbindungen zugesetzt werden, um den gewünschten Farbhaltigkeitseffekt zu erzielen. Dies ist somit verfahrensmäßig und fertigungstechnisch sehr einfach zu bewerkstelligen, es müssen nur die entsprechenden Verbindungen vor dem Vernetzen hinzugemischt werden, ohne daß deswegen andersartige oder zusätzliche Starter oder Initiatoren eingesetzt oder angewendet werden müssen.

Vorteilhafterweise werden farbneutrale Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Acrylaten, Polyurethanen, Epoxiden, Siloxanen, Polyester und Alkydharzen, eingesetzt.

Besonders vorteilhaft ist die zumindest eine farbneutrale Verbindung, ausgewählt aus 1,6-Hexandioldiacrylat, Divinylbenzol, Trivinylalkoxysilanen, trifunktionellen Polyurethanacrylatoligomeren, Mischungen aus Pentaerythroltri- und -tetraacrylaten, tetrafunktionellen Acrylatoligomeren, Tetraallylsilan, Tetravinylsilan, Tetrakis-(2-methacryloxyalkoxy)silanen, 1,3,5,7-Tetravinyltetraalkylcyclotetrasiloxanen, hexafunktionellen Polyurethanacrylatoligomeren, Dipentaerythrolhexaacrylat.

Die farbneutrale Verbindung ist vorteilhafterweise mit 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise mit 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu vernetzenden Gesamtmischung, enthalten.

Die Pigmente können in herkömmliche Lacksysteme eingearbeitet werden, wozu die Pigmente in eine geeignete Korngröße gemahlen und ggf. klassiert werden.

Wird ein Kraftfahrzeug mit einem derartigen Lack bzw. einem Lacksystem lackiert, wird ein gegenüber den entsprechenden Pigmenten ohne zusätzliche farbneutrale Verbindungen stark reduzierter Farbshift bei selbst hohen Einbrenntemperaturunterschieden beobachtet. So kann beispielsweise der ΔE Wert, der bei Lacken, die mit Farbpigmenten der eingangs genannten Art versehen werden, um weit über 70 % verringert werden, wenn man die Farben von lackierten Proben bei Einbrenn- bzw. Trockentemperaturen von Raumtemperatur und 130 °C vergleicht. Entsprechend ausgeprägte Ergebnisse erhält man, wenn man die Farben von lackierten Blechen bei Einbrenntemperaturen von 80 °C und 130 °C vergleicht. Entsprechendes gilt für die $\Delta\lambda$ Werte.

Es versteht sich, daß die vorstehend genannten und nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in den angegebenen Kombinationen, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung einsetzbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger ausgewählter Ausführungsbeispiele näher beschrieben und erläutert.

A Darstellen von Flüssigkristallmischungen

Es wird ein Polyorganosiloxan hergestellt, wie unter Beispiel 1, A: "Polyorganosiloxane mit acrylsäurigen Seitenketten" der DE 42 40 743 A1 beschrieben. Der Kern des Siloxanoligomers besteht aus einem Si-O-Achtring, von dem im statischen Mittel zwei Si-Atome eine methacrylsäurehaltige Seitenkette mit je einer endständigen Doppelbindung tragen, die beiden anderen Si-Atome des Achtringes sind je mit einem Benzoessäurecholesterinesterrest verknüpft.

Zur Herstellung einer roten Flüssigkristallmischung werden 80 Gew.-% des zuvor beschriebenen Polyorganosiloxans mit 20 Gew.-% Methacryloxybenzoessäure(4-ethyl-phenyl)ester vermischt (eine solche Mischung ist erhältlich unter der Bezeichnung CC3767 von der Firma Wacker Chemie).

Zur Herstellung einer blauen Flüssigkristallmischung werden 70 Gew.-% des zuvor beschriebenen Polyorganosiloxans mit 30 Gew.-% Methacrylsäurecholesterinester vermischt (eine solche Mischung ist unter der Bezeichnung CC3939 von der Firma Wacker Chemie erhältlich).

B Herstellung von Pigmenten, Lacken und lackierten Proben

Vergleichsbeispiel 1

5 Es wird eine Mischung von rotem Flüssigkristall (CC3767) und blauem Flüssigkristall (CC3939) im Gewichtsverhältnis 60 : 40 hergestellt. Zu dieser Mischung werden 4 Gew.-% Photoinitiator Irgacure 907 (erhältlich bei Ciba Marienburg GmbH, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1) gegeben und gut durchmischt. Anschließend wird die Flüssigkristallmischung bei 90°C auf eine Kunststoffolie gerakelt und bei 80°C mittels UV-Licht vernetzt. Der vernetzte Flüssigkristall wird von der Folie abgetrennt und gemahlen.

10 Nach dem Mahlen liegt der Flüssigkristall als Pigment vor und wird in ein Bindemittelsystem der Firma Herberts (erhältlich unter der Bezeichnung 58L 90057) eingearbeitet. Das Pigment wird mit 4 Gew.-% zugegeben, gut dispergiert und anschließend mit Herberts MSB-Verdünnung 2 : 1 verdünnt.

Der so erhaltene Lack mit den flüssigkristallinen Pigmenten wird mittels Tauchen auf schwarze Metallbleche appliziert, die anschließend noch mit einem BASF 2K-Klarlack überschichtet werden.

15 Die Proben (lackierte Bleche) werden anschließend während einer Stunde getrocknet, und zwar jeweils bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen, nämlich bei Raumtemperatur, 80°C, 100°C und 130°C.

Anschließend wird an jeder Probe mittels eines Farbmeßgerätes "Colorview" von Byk-Gardner das Reflexionsmaxima im Bereich zwischen 380 und 760 nm bestimmt (Meßgeometrie 45° bzw. 0°).

20 Es wurde die Differenz ($\Delta\lambda$) der Maxima der Proben gebildet, die bei Raumtemperatur und bei 130°C getrocknet wurden, sowie die Differenz derjenigen Proben gebildet, die bei 80°C und 130°C getrocknet wurden.

Ferner wurden auf diesem Farbmeßgerät die entsprechenden ΔE Werte (Farbabstand nach CIE) dieser Proben bestimmt.

Ausführungsbeispiel 1

25 Es wird eine Mischung von rotem Flüssigkristall CC3767 und blauem Flüssigkristall CC3939 wie zuvor unter Vergleichsbeispiel 1 beschrieben im Verhältnis von 60 : 40 hergestellt und 4 Gew.-% Photoinitiator Irgacure 907 hinzugegeben.

30 Zusätzlich wird dieser Mischung 5 Gew.-% einer Mischung aus Pentaerythroltri- und -tetraacrylat (vertrieben von der Firma UCB unter der Bezeichnung PETIA) sowie 5 Gew.-% eines tetrafunktionellen Acrylatoligomeren (vertrieben von der Firma UCB unter der Bezeichnung EBECRYL 40) hinzugegeben und gut durchmischt. Anschließend wird die Mischung wie zuvor beschrieben auf einer Folie gerakelt, zu einem Lack verarbeitet und auf schwarze Bleche appliziert, die entsprechend bei Raumtemperatur, 80°C, 100°C und 130°C getrocknet wurden. Auch von diesen Proben wurden entsprechende $\Delta\lambda$ und ΔE Werte bestimmt.

35

Vergleichsbeispiel 2

Es wird eine Mischung von rotem Flüssigkristall CC3767 und blauem Flüssigkristall CC3939, wie unter Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, jedoch im Verhältnis 80 : 20 hergestellt. Zu dieser Mischung werden 4 Gew.-% Photoinitiator Irgacure 907 gegeben.

40 Anschließend wird gleich wie bei Vergleichsbeispiel 2 verfahren, also die $\Delta\lambda$ und ΔE Werte der zu vergleichenden Proben (RT-130°C, 80°C-130°C) bestimmt.

Ausführungsbeispiel 2

45 Es wird die unter Vergleichsbeispiel 2 beschriebene 80 : 20 Mischung von CC3767 und CC3939 mit dem Photoinitiator Irgacure 907 hergestellt.

50 Ferner wird zu dieser Mischung 5 Gew.-% einer Mischung aus Pentaerythroltri- und tetraacrylat (vertrieben von der Firma UCB unter der Bezeichnung PETIA) und 5 Gew.-% eines hexafunktionellen Polyurethanacrylatoligomeren (vertrieben von der Firma UCB unter der Bezeichnung EBECRYL 5129, Molekulargewicht 2000) gegeben und durchmischt. Diese Mischung wird wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben verarbeitet und bei den zu vergleichenden Proben werden die ΔE bzw. $\Delta\lambda$ Werte bestimmt.

55

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

TABELLE

	RT-130°C	80°C-130°C
<u>Vergleichsbeispiel 1:</u>		
ΔE	15	10
$\Delta \lambda$ (nm)	35	25
<u>Ausführungsbeispiel 1:</u>		
ΔE	8	5
$\Delta \lambda$ (nm)	24	14
<u>Vergleichsbeispiel 2:</u>		
ΔE	11	5
$\Delta \lambda$ (nm)	40	20
<u>Ausführungsbeispiel 2:</u>		
ΔE	3,5	2
$\Delta \lambda$ (nm)	17	10
RT-130°C = Differenz des Meßwertes einer Probe, die bei Raumtemperatur getrocknet wurde zu dem Meßwert einer Probe, die bei 130°C getrocknet wurde. 80°C-130°C = Differenz des Meßwertes einer Probe, die bei 80°C getrocknet wurde zu dem Meßwert einer Probe, die bei 130°C getrocknet wurde.		

Aus der TABELLE ist ersichtlich, daß bei den Ausführungsbeispielen, bei denen gegenüber den Vergleichsbeispielen beim Vernetzen zusätzliche, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltende farbneutrale Verbindungen vorhanden sind, wesentlich geringere ΔE bzw. $\Delta \lambda$ Werte erhalten werden, d.h. durch diese Zusätze sind die Pigmente bezüglich erhöhter Temperaturen wesentlich farbhaltiger.

Außerdem kann bei einem Vergleich der Ergebnisse von Ausführungsbeispiel 1 mit denen von Ausführungsbeispiel 2 festgestellt werden, daß bei höherer Funktionalität der zugesetzten farbneutralen Verbindungen geringere ΔE bzw. $\Delta \lambda$ Werte erhalten werden. Daraus ist zu schließen, daß eine höhere Funktionalität eine stärkere Herabsetzung des Farbschiffs bei erhöhten Temperaturen bewirkt.

Patentansprüche

1. Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, erhalten durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltenden, farbneutralen Verbindung durchgeführt worden ist.
2. Pigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die farbneutrale Verbindung mehr als drei vernetzbare Doppelbindungen aufweist.
3. Pigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die farbneutrale Verbindung Doppelbindungen vom Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl-, Allyltyp aufweist.
4. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß farbneutrale Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylaten, Polyurethanen, Epoxiden, Siloxanen, Polyester und Alkydharzen enthalten sind.
5. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß farbneutrale Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandioldiacrylat, Divinylbenzol, Trivinylalkoxysilanen, trifunktionellen Polyurethanacrylatoligomeren, Mischungen aus Pentaerythroltri- und -tetraacrylaten, tetrafunktionellen Acrylatoligomeren

ren, Tetraallylsilan, Tetravinylsilan, Tetrakis (2-methacryloxyalkoxy)silanen, 1,3,5,7-Tetravinyltetraalkylcyclotetrasiloxanen, hexafunktionellen Polyurethanacrylatoligomeren, Dipentaerythrolhexaacrylat, enthalten sind.

- 5 **6.** Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die farbneutrale Verbindung mit 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise mit 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zu vernetzenden Gesamtmischung enthalten ist.
7. Lack, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
- 10 **8.** Kraftfahrzeug, lackiert mit einem Lack nach Anspruch 7.
- 15 **9.** Verfahren zum Herstellen eines Pigments mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, bei dem orientierte Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase dreidimensional vernetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß den Substanzen vor dem Vernetzen zumindest eine weitere, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltende, farbneutrale Verbindung zugemischt wird.
- 10.** Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die farbneutrale Verbindung vor dem Orientieren zugemischt wird.
- 20 **11.** Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die farbneutrale Verbindung mit 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise mit 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zu vernetzenden Gesamtmischung zugemischt wird.

25

30

35

40

45

50

55